

# LUMINESCENT MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT COMPRISING THE SAME

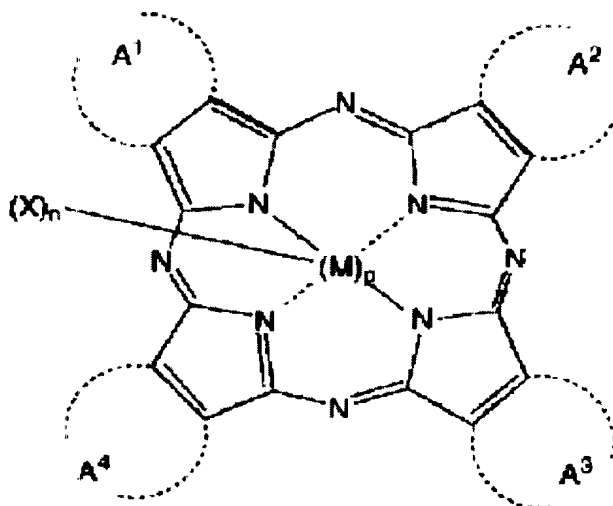
**Patent number:** JP10036829  
**Publication date:** 1998-02-10  
**Inventor:** OKUTSU SATOSHI; TAMANO MICHIKO; ENOKIDA TOSHIO  
**Applicant:** TOYO INK MFG CO  
**Classification:**  
 - international: **C09K11/06; H01L51/50; H05B33/14; H05B33/22; C09K11/06; H01L51/50; H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): H05B33/14; H05B33/22; C09K11/06**  
 - european:  
**Application number:** JP19960191702 19960722  
**Priority number(s):** JP19960191702 19960722

Report a data error here

## Abstract of JP10036829

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a luminescent material for an org. electroluminescence element which is useful for obtaining an organic EL element having high luminescence efficiency, luminance, and excellent stability in terms of repeated use by comprising a specified compd. having the max. wavelength for luminescence in a predetermined near infrared region.

**SOLUTION:** This luminescent material comprises a phthalocyanine compd. having the max. wavelength for luminescence in a near infrared region of 780 to 2500nm, pref. represented by the formula [wherein ring A<1> to A<4> represent a cycloalkyl, aryl, or heterocycle; X represents a halogen, -R<1>, OR<2>, -OSi(R<3> R<4> R<5>), -OCOR<6>, -OCON(R<7> R<8>), -OCOCOR<9>, -OCOCOSR<10>, -OCOOCON(R<11> R<12>), -OPZ(R<11> R<12>), -OPZ(OR<15> OR<16>), -OPZ(SR<17> SR<18>), -OPZN(R<19> R<20>)N(R<21> R<22>); R<1> to R<22> represent H (except for R<1>, R<13>, and R<14>) or a (cyclo)alkyl, aryl, or heterocyclic group; Z represents O or S; M represents a monovalent to tetravalent metal; and p and n are 1, 2, and 0 to 2 depending upon the valency of M].



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

## 特開平10-36829

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>

C09K 11/06

// H05B 33/14

33/22

識別記号

F I

C09K 11/06

H05B 33/14

33/22

7

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全26頁)

(21) 出願番号

特願平8-191702

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋 2丁目 3番13号

(22) 出願日

平成 8 年(1996) 7 月22日

(72) 発明者 奥津 聡

東京都中央区京橋 2丁目 3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋 2丁目 3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 榎田 年男

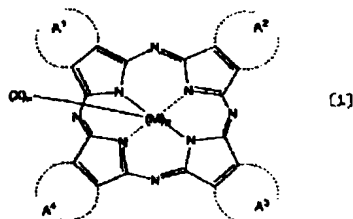
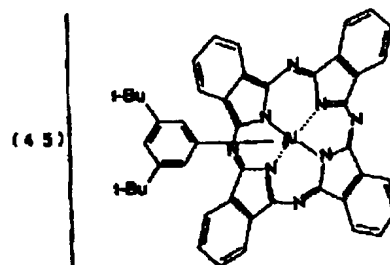
東京都中央区京橋 2丁目 3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 近赤外領域で発光特性が良い有機エレクトロルミネッセンス (E L) 素子材料により高輝度・高発光効率、発光劣化が少なく信頼性の高い E L 素子を提供する。

【解決手段】 780 nm ~ 2500 nm の近赤外領域に発光最大波長を有する一般式 1、例えば化合物 45 のフタロシアニン系化合物からなる有機 E L 素子材料用発光材料およびそれを使用した有機 E L 素子。



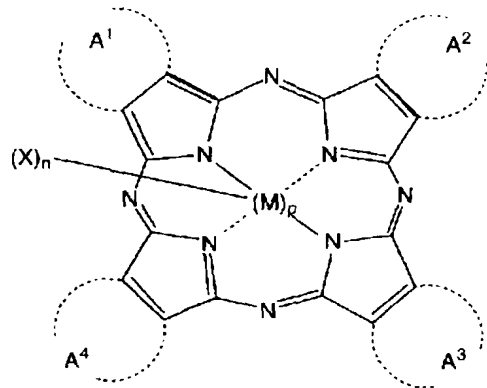
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 780 nm～2500 nmの波長範囲の近赤外領域に発光最大波長を有する、フタロシアニン系化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子材料用発光材料。

【請求項 2】 フタロシアニン系化合物が下記一般式〔1〕で示される請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

一般式〔1〕

【化 1】



10

〔式中、環 A¹～A⁴ はそれぞれ独立に、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。置換基 X は、ハロゲン原子もしくは、それぞれ独立に一般式

〔2〕～〔13〕で示される置換基（ただし、R¹～R¹³ はそれぞれ独立に、水素原子（ただし、R¹、R¹³ 及び R¹⁴ の場合を除く）、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。Z は酸素原子または硫黄原子を表す。）を表す。M は 1～4 価の金属原子を表す。p は M が 1 価の金属のとき 2、M が 2～4 価の金属のとき 1 を表す。n は M が 1 価もしくは 2 価の金属のとき 0 を表し、3 価の金属のとき 1 を表し、4 価の金属のとき 2 を表す。〕

【化 2】

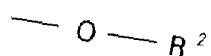
3  
一般式 [2]

(3)

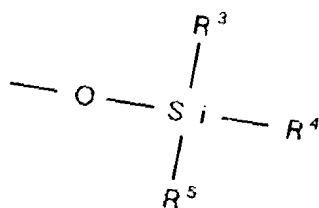


特開平10-36829  
4

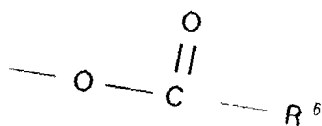
一般式 [3]



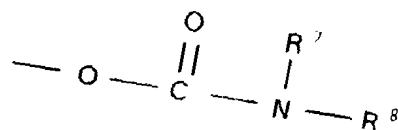
一般式 [4]



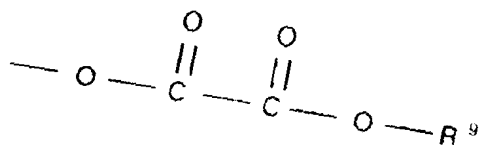
一般式 [5]



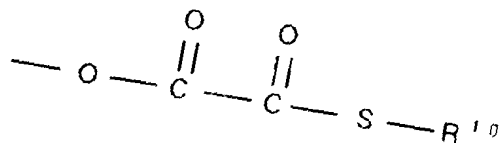
一般式 [6]



一般式 [7]



一般式 [8]

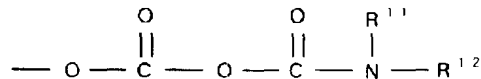


【化3】

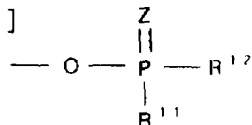
5

6

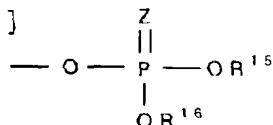
一般式 [9]



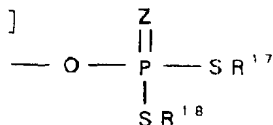
一般式 [10]



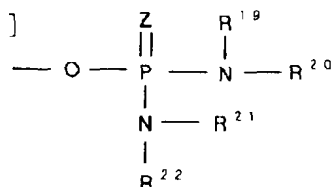
一般式 [11]



一般式 [12]



一般式 [13]



【請求項3】 Mが3価もしくは4価の金属原子である請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

【請求項4】 一対の電極間に発光層を含む有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記発光層が請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 発光層が有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料を3重量%以上含有する層であることを特徴とする請求項4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 発光層と陽極との間に正孔注入層を形成することを特徴とする請求項5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 発光層と陰極との間に電子注入層を形成することを特徴とする請求項4ないし6いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は平面光源や表示、通信光源に使用される有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にELは、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】 従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている(アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照)。この方法では、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6~7Vの直流電圧で輝度は100cd/m<sup>2</sup>、最大発光効率は1.5lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。しかしながら、現在までの有機EL素子は、構成の改善により緑色においては発光効率が改良されている。しかしながら、近赤外領域に発光を有する有機EL素子は、未だ十分な発光出力

を有していない。

【0004】近赤外領域に発光を有する有機EL素子は、短距離、小容量の光通信の光源、ファクシミリに使用されるイメージセンサ用光源、カメラで用いられるオートフォーカス用光源として用いることが可能である。

【0005】現在、短距離、小容量の光通信の光源、イメージセンサ用の光源としてLEDが使用されているが、有機EL素子は応答速度、発光強度の制御が容易であり、作製コストが比較的安価であるために、LEDに代わる光源として期待されている。また、光通信に用いられる光ファイバーの光損失極小波長は、700nm以上であるため、光通信の光源として有機EL素子を用いる場合、700nm以上の領域に発光を有する発光素子が必要になる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、780nm～2500nmの近赤外波長領域で発光効率が高く、繰り返し使用時の安定性の優れた有機EL素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式

[1]で示される化合物の少なくとも一種の有機EL素子材料を少なくとも一層に使用した有機EL素子の近赤外領域での発光効率が高く、繰り返し使用時の安定性も優れていることを見だし本発明に至った。

【0007】

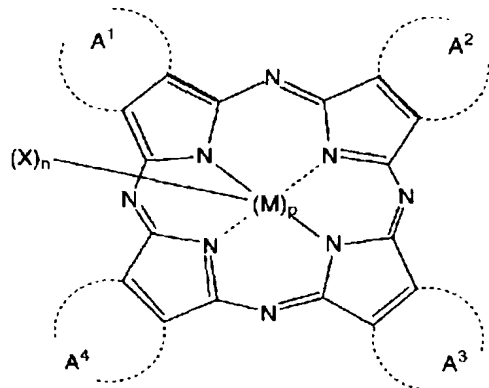
【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、780nm～2500nmの波長範囲の近赤外領域に発光最大波長を有する、フタロシアニン系化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子材料用発光材料である。

【0008】更に本発明は、フタロシアニン系化合物が下記一般式[1]で示される請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料である。

一般式[1]

【0009】

【化4】



【0010】[式中、環A¹～A⁴はそれぞれ独立に、

置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。置換基Xは、ハロゲン原子もしくは、それぞれ独立に一般式[2]～[13]で示される置換基（ただし、R¹～R¹³はそれぞれ独立に、水素原子（ただし、R¹、R¹³及びR¹⁴の場合を除く）、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。Zは酸素原子または硫黄原子を表す。）を表す。Mは1～4価の金属原子を表す。pはMが1価の金属のとき2、Mが2～4価の金属のとき1を表す。nはMが1価もしくは2価の金属のとき0を表し、3価の金属のとき1を表し、4価の金属のとき2を表す。]

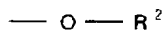
【0011】

【化5】

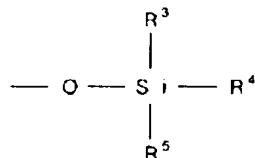
一般式[2]



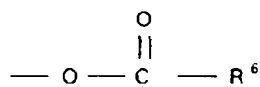
一般式[3]



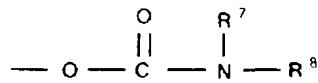
一般式[4]



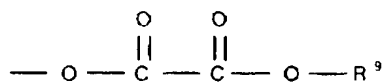
一般式[5]



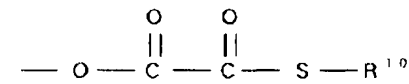
一般式[6]



一般式[7]



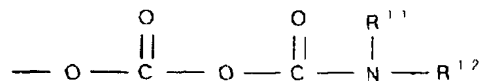
一般式[8]



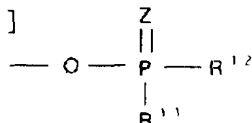
【0012】

【化6】

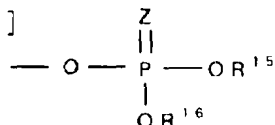
一般式 [ 9 ]



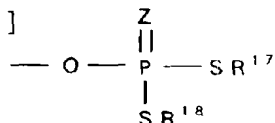
一般式 [ 10 ]



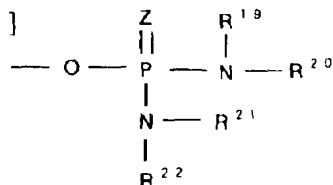
一般式 [ 11 ]



一般式 [ 12 ]



一般式 [ 13 ]



【0013】更に本発明は、Mが3価もしくは4価の金属原子である上記有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料である。

【0014】更に本発明は、一対の電極間に発光層を含む有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0015】更に本発明は、発光層が有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料を3重量%以上含有する層であることを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0016】更に本発明は、発光層と陽極との間に正孔注入層を形成することを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0017】更に本発明は、発光層と陰極との間に電子注入層を形成することを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0018】本発明における一般式[1]で示される化合物の環A<sup>1</sup> ~ A<sup>8</sup> はそれぞれ独立に、置換もしくは未置換のシクロアルキル、置換もしくは未置換のアリール環、または、置換もしくは未置換の複素環を表す。シクロアルキルの具体例としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環等があり、アリール環の具体例としては、

ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ジフェニルアントラセン環、ピレン環、フルオレン環等があり、また、複素環の具体例としては、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノキサリン環、ピロリジン環、ジオキサン環、ピペリジン環、モルフォリン環、フラン環、チオフェン環等がある。

【0019】上記記載の環への置換基の具体的な例を挙げると、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基等の置換もしくは未置換のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基等の置換もしくは未置換のアリール基、トキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロボキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロボキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロボキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換もしくは未置換のアルコキシ基、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ

基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換もしくは未置換のアリールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等の置換もしくは未置換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-tert-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換もしくは未置換のアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノまたはジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピルアミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基、o、m、p-ターフェニル基、アントラニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、9-フェニルアントラニル基、9、10-ジフェニルアントラニル基、ピレニル基等のアリール基、ピロール基、ピロリン基、ピラゾール基、ピラゾリン基、イミダゾール基、トリアゾール基、ピリジン基、ピリダジン基、ピリミジン基、ピラジン基、トリアジン基、インドール基、プリン基、キノリン基、イソキノリン基、シノリン基、キノキサリン基、ベンゾキノリン基、フルオレノン基、ジシアノフルオレン基、カルバゾール基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、チアゾール基、チアジアゾール基、トリアゾール基、イミダゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾトリアゾール基、ベンゾイミダゾール基、ビスベンゾオキサゾール基、ビスベンゾチアゾール基、ビスベンゾイミダゾール基、アントロン基、ジベンゾフラン基、ジベンゾチオフェン基、アントラキノーン基、アクリドン基、フェノチアジン基、ピロリジン基、ジオキササン基、ピペリジン基、モルフォリン基、ピペラジン基等の複素環基等がある。

【0020】一般式〔2〕～〔13〕を構成する置換基 $R^1 \sim R^{12}$ の代表例としては、メチル基、エチル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2、2、2-トリフルオロエチル基、2、2、3、3-テトラフルオロプロピル基、2、2、3、3、3-ペンタフルオロプロピル

基、1、1、1、3、3、3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基、2、2、3、3、4、4-ヘキサフルオロブチル基、2-メトキシエチル基等の置換もしくは未置換のアルキル基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基等の置換もしくは未置換のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、p-ニトロフェニル基、p-tert-ブチルフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、ピリジン基、ピラジン基、ピリミジン基、ピリダジン基、トリアジン基、インドール基、キノリン機、アクリジン基等の置換もしくは未置換のアリール基、ピロリジン基、ジオキササン基、ピペリジン基、モルフォリン基、ピペラジン基等の置換または未置換の複素環などがあり、これらの置換基 $R^1 \sim R^{12}$ に置換される置換基としては、上記記載のアリール基、シクロアルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、酸素原子、硫黄原子を含有しても良い複素環基等であっても良い。又、一般式〔9〕において $R^{11}$ および $R^{12}$ とが、一体となって窒素原子を含んで良い5員環または6員環を形成しても良い。

【0021】また、中心金属Mは、1～4価の金属原子であればいずれでも良いが、Li、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、V、Al、Ga、In、Si、GeまたはSn等が望ましいがこれらに限定されるものではない。nは金属原子の価数により異なり、1価金属の場合2、2価～4価金属の場合1である。

【0022】本発明において、一般式〔1〕で示される化合物は、例えば以下の方法により製造することができる。下記一般式〔15〕で示されるフタロニトリル類、または、下記一般式〔16〕で示されるイソインドリン化合物、あるいは、相当するフタル酸無水物類もしくはフタルイミド類と、一般式〔1〕中のMで示される金属の各種金属塩を出発原料として常法により、一般式〔17〕で示されるフタロシアニン系化合物を製造できる。式中、環Aは、一般式〔1〕で示される、 $A^1 \sim A^4$ に相当し、pはMが1価の金属のとき2、2～4価のとき1を示し、nはMが1価もしくは2価の金属のとき0を示し、3価の金属のとき1を示し、4価の金属のとき2を示す。

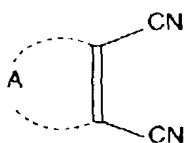
【0023】

【化7】

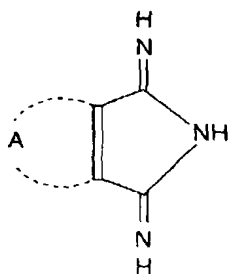


13

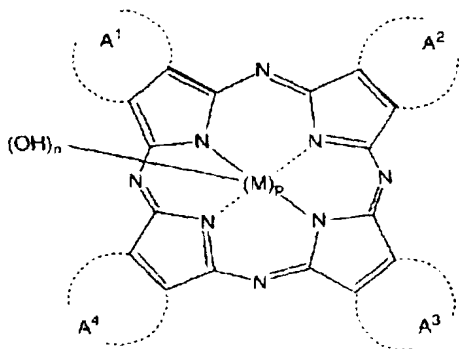
一般式 [ 15 ]



一般式 [ 16 ]



一般式 [ 17 ]



14

【0024】次に、W. K. Kroenkeらによって報告された一般的手法 (Inorg. Chem., 2, 1064, 1963年) により、フタロシアニン系化合物とアルコール、トリアルキルシラノール、アシル化剤、塩化オキザリル誘導体、種々の置換基を有して良い直鎖、分岐または環状のアルキル基もしくはアリール基を有するクロロホスフィン誘導体のいずれかと反応させることにより、一般式 [ 1 ] 及び一般式 [ 2 ] で示されるフタロシアニン系化合物を製造することができる。

10 【0025】以下に、本発明の化合物の代表例を表 1 に具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限定されるものではない。

【0026】

【表 1】

化合物	化学構造
(1)	
(2)	

化合物	化学構造
(3)	
(4)	

【 0 0 2 7 】

化合物	化学構造
(5)	
(6)	

化合物	化学構造
(7)	
(8)	

【 0 0 2 8 】

化合物	化学構造
( 9 )	
( 1 0 )	

化合物	化学構造
( 1 1 )	
( 1 2 )	

【 0 0 2 9 】

化合物	化学構造
( 1 3 )	
( 1 4 )	

化合物	化学構造
( 1 5 )	
( 1 6 )	

【 0 0 3 0 】

化合物	化学構造
( 1 7 )	
( 1 8 )	

化合物	化学構造
( 1 9 )	
( 2 0 )	

## 【 0 0 3 1 】

化合物	化学構造
( 2 1 )	
( 2 2 )	

化合物	化学構造
( 2 3 )	
( 2 4 )	

## 【 0 0 3 2 】

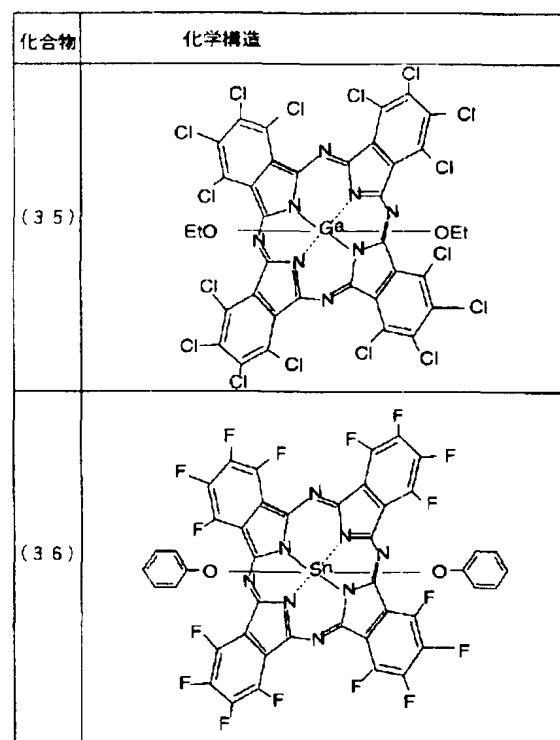
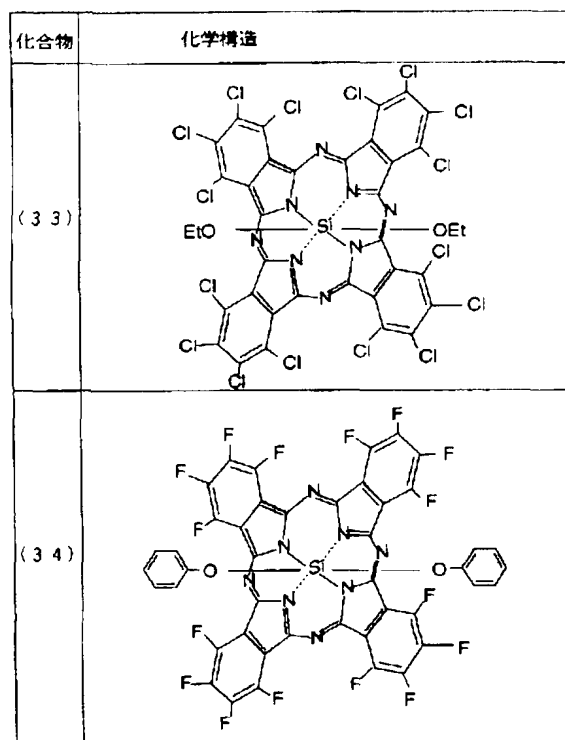
化合物	化学構造
( 2 5 )	
( 2 6 )	

【 0 0 3 3 】

化合物	化学構造
( 2 7 )	
( 2 8 )	

化合物	化学構造
( 3 1 )	
( 3 2 )	

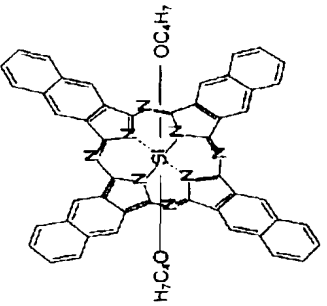
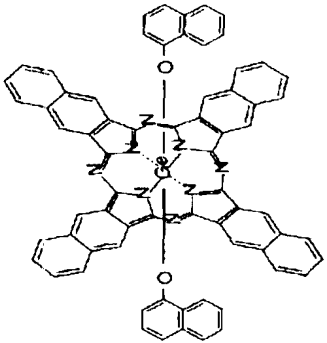
化合物	化学構造
( 2 9 )	
( 3 0 )	



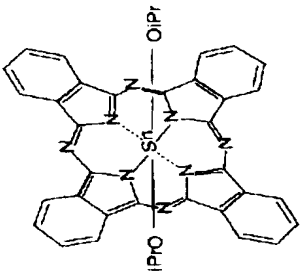
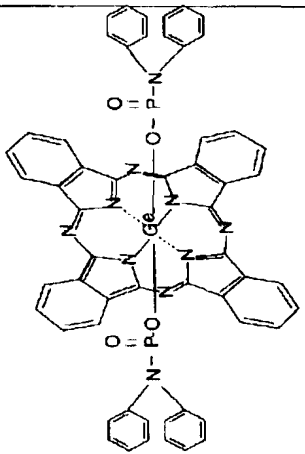
【 0 0 3 5 】

27

28

化合物	化学構造
( 3 9 )	
( 4 0 )	

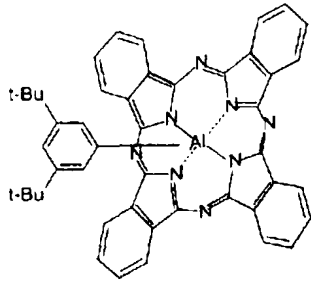
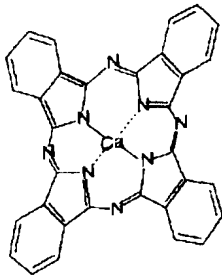
29

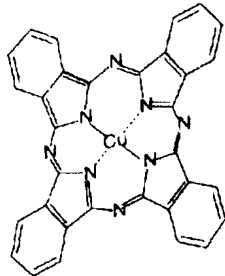
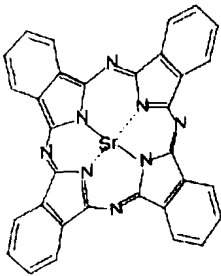
化合物	化学構造
( 3 7 )	
( 3 8 )	



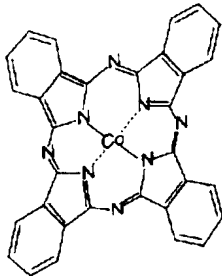
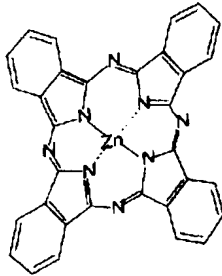
化合物	化学構造
( 4 3 )	
( 4 4 )	

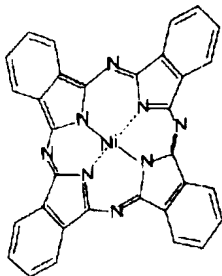
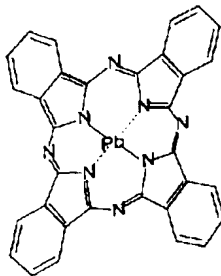
化合物	化学構造
( 4 1 )	
( 4 2 )	

化合物	化学構造
( 4 5 )	
( 4 6 )	

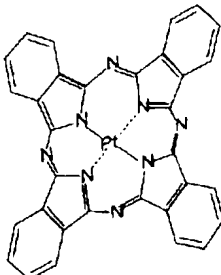
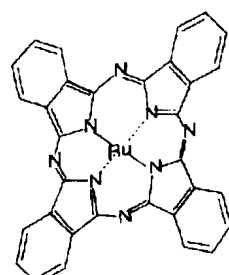
化合物	化学構造
( 4 7 )	
( 4 8 )	

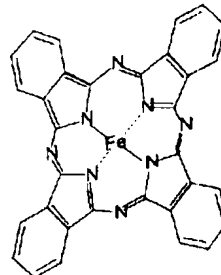
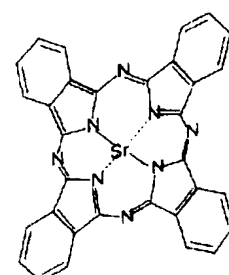
【 0 0 3 8 】

化合物	化学構造
( 4 9 )	
( 5 0 )	

化合物	化学構造
( 5 1 )	
( 5 2 )	

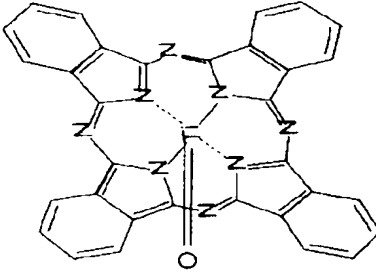
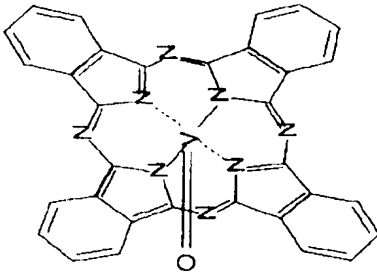
【 0 0 3 9 】

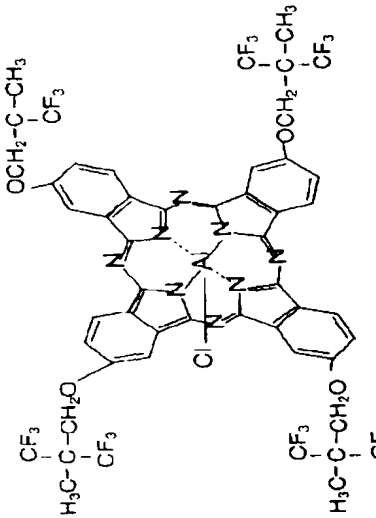
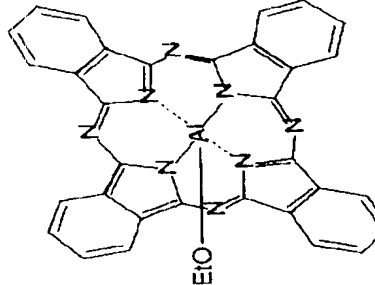
化合物	化学構造
( 5 3 )	
( 5 4 )	

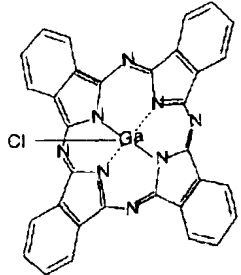
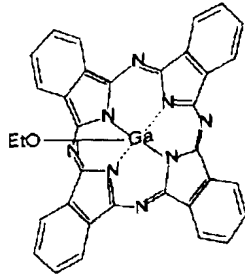
化合物	化学構造
( 5 5 )	
( 5 6 )	

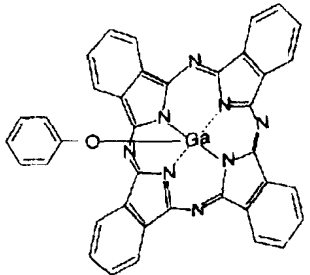
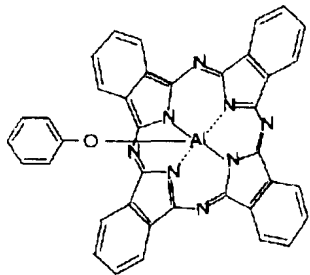
35

36

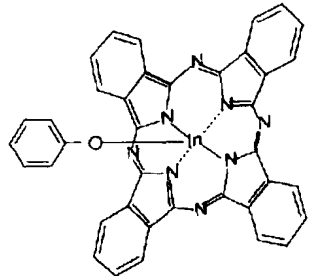
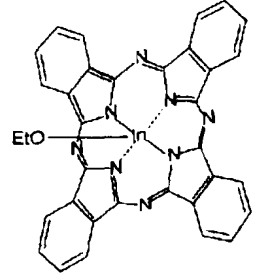
化合物	化学構造
( 5 9 )	
( 6 0 )	

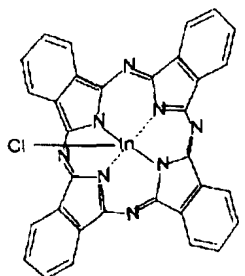
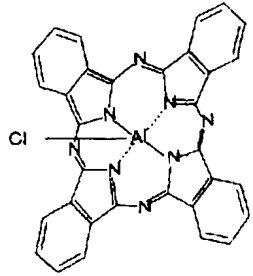
化合物	化学構造
( 5 7 )	
( 5 8 )	

化合物	化学構造
( 6 1 )	
( 6 2 )	

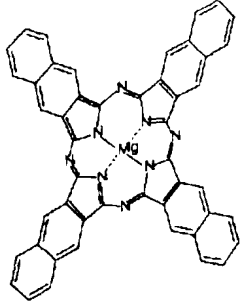
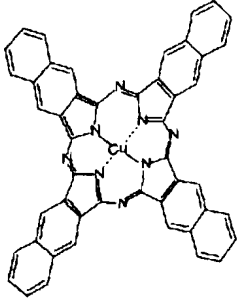
化合物	化学構造
( 6 3 )	
( 6 4 )	

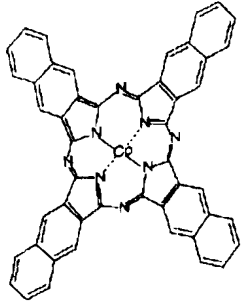
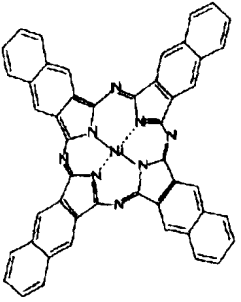
【 0 0 4 2 】

化合物	化学構造
( 6 5 )	
( 6 6 )	

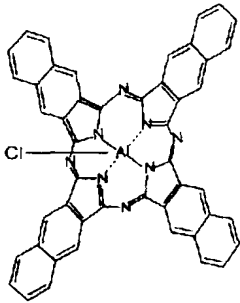
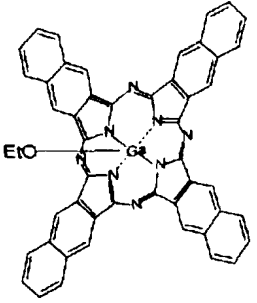
化合物	化学構造
( 6 7 )	
( 6 8 )	

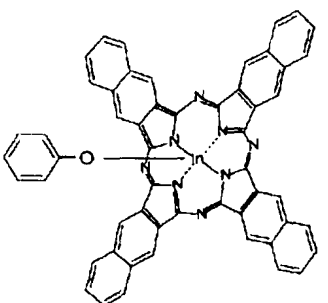
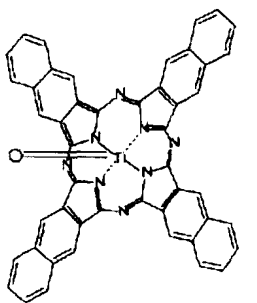
【 0 0 4 3 】

化合物	化学構造
( 6 9 )	
( 7 0 )	

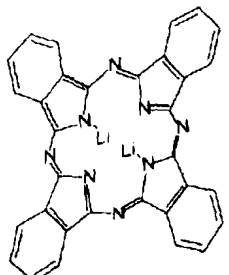
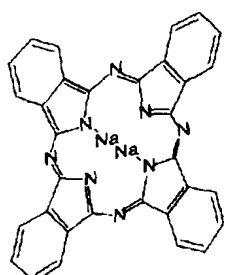
化合物	化学構造
( 7 1 )	
( 7 2 )	

【 0 0 4 4 】

化合物	化学構造
( 7 3 )	
( 7 4 )	

化合物	化学構造
( 7 5 )	
( 7 6 )	

【 0 0 4 5 】

化合物	化学構造
(77)	
(78)	

【0046】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。多層型は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)の多層構成で積層した有機EL素子がある。一般式[1]及び一般式[14]の化合物は、正孔もしくは電子等のキャリアを輸送できるが、正孔注入性がより優れているので、その正孔輸送性を使用して正孔注入層および正孔注入性発光層等に使用出来る。また、この化合物を含有した有機薄膜を使用した有機EL素子は、電界を印加した際に近赤外光を発するので、近赤外用発光材料として使用することに適している。

【0047】有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。また、必要があれば、発光材料、ドーピング材料、キャリア輸送を行う正孔注入材料や電子注入材料を二種類以上組み合わせて使用することも出来る。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良く、正孔もしくは電子が効率よく電極から注入され、層中で輸送される素子構造が選択される。

【0048】陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、Au、Pt、Ag、Cu、Al等の金属、金属合金、IT

O、NES Aもしくはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

【0049】陰極に使用される導電性材料としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適している。その材料としては、Al、In、Mg、Li、Ca等の金属、もしくはMg/Ag、Li/Al、Mg/In等の合金が挙げられる。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。陽極および陰極は、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、プラズマガン等の公知の成膜法により作製される。

【0050】有機EL素子では、効率良く発光させるために、陽極もしくは陰極のうち、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明であることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング法等の方法で所定の透光性を確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上が望ましい。

【0051】基板は機械的、熱的強度を有し透明なものであれば良いが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン、ポリエーテルサルフォン、ポリプロピレン、ポリイミド等の板状もしくはフィルム状のものがあげられる。

【0052】本発明の有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、プラズマガン等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり

効率が悪くなる。膜厚が薄すぎると、薄膜中にピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nmから10 μmの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

【0053】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の溶媒に溶解または分散して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれでも良い。また、いずれの有機層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用する。このような樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0054】正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン、ナフタロシアニン、ボルフィリン、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーールアルカン、スチルベン、プタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0055】電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオ

#### 元素分析結果

$C_{38}H_{28}N_8O_2Si$  として

計算値(%) : C : 68.57

実測値(%) : C : 67.89

#### 【0060】化合物(31)の合成方法

上記の方法で合成したジヒドロキシシリコンフタロシアニン5部を塩化エチルオキサリル50部およびピリジン100部に攪拌溶解した後、110℃で10時間加熱攪

#### 元素分析結果

キシド、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容材料を、電子注入材料に電子供与材料を添加して増感させることもできる。

【0056】本発明の一般式[1]の化合物は、発光材料として、もしくはドーピング材料として発光層内での使用することが望ましく、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも一種が同一層に含有されてもよい。また、一般式[1]の化合物は、正孔注入能力を持っているので、正孔注入層に使用することも出来る。

【0057】本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

【0058】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター・通信用等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、特に、近赤外領域の発光用途を生かしたデバイスにおいてその工業的価値は非常に大きい。

#### 【0059】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

#### 化合物(15)の合成方法

o-ジクロロベンゼン100部、トリ-n-ブチルアミン30部に1,3-ジイミノイソインドリン10部および四塩化珪素15部を加え、160~170℃で8時間加熱攪拌後、冷却し、500部のメタノールで希釈した。析出した沈澱を濾別、メタノール/水(4/1)混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末10部を得た。分子量分析の結果、ジヒドロキシシリコンフタロシアニンであることを確認した。次に、ジヒドロキシシリコンフタロシアニン5部をエタノール50部に攪拌溶解した後、110℃で10時間加熱攪拌した。析出した沈澱を濾別し、水洗、乾燥して青色の粉末を4部得た。分子量分析の結果、フタロシアニン化合物(15)であることを確認した。以下に生成物の元素分析結果を示す。

H : 4.13      N : 17.8

H : 3.45      N : 17.3

拌した。析出した沈澱を濾別し、水洗、乾燥して青色の粉末4部を得た。分子量分析の結果、この粉末はフタロシアニン化合物(31)であることを確認した。以下に生成物の元素分析結果を示す。



$C_{10}H_{15}N_8 O_8 Si$ として

計算値 (%) : C : 64.70

実測値 (%) : C : 63.32

H : 3.50 N : 15.14

H : 4.05 N : 14.82

## 【0061】化合物(38)の合成方法

上記の方法で合成したジヒドロキシシリコンフタロシアニン5部をピリジン100部、*n*-トリブチルアミン25部に攪拌溶解した後、冷却しながらクロロジフェニルホスフィン10部を加え、100℃で2時間加熱攪拌し

## 元素分析結果

 $C_{16}H_{18}N_8 O_8 P_2 Si$ として

計算値 (%) : C : 68.99

実測値 (%) : C : 69.42

H : 3.69 N : 11.50

H : 3.51 N : 10.67

## 化合物(26)の合成方法

o-ジクロロベンゼン100部、トリ-*n*-ブチルアミン30部に1,3-ジイミノベンゾ[f]イソインドリン10部および四塩化珪素15部を加え、160~170℃で8時間加熱攪拌後、冷却し、500部のメタノールで希釈した。析出した沈澱を濾別、メタノール/水(4/1)混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末10部を得た。分子量分析の結果、ジヒドロキシシリコンナフ

## 元素分析結果

 $C_{17}H_{14}N_8 O_2 Si$ として

計算値 (%) : C : 75.12

実測値 (%) : C : 76.39

H : 4.05 N : 13.5

H : 4.45 N : 14.2

## 化合物(17)の合成方法

o-ジクロロベンゼン100部、トリ-*n*-ブチルアミン30部に1,3-ジイミノイソインドリン10部および四塩化錫15部を加え、160~170℃で8時間加熱攪拌後、冷却し、500部のメタノールで希釈した。析出した沈澱を濾別、メタノール/水(4/1)混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末10部を得た。分子量分

## 元素分析結果

 $C_{16}H_{16}N_8 O_2 Sn$ として

計算値 (%) : C : 60.00

実測値 (%) : C : 58.89

H : 3.61 N : 15.6

H : 3.41 N : 16.1

## 【0062】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に化合物(45)を真空蒸着して膜厚100nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および陰極は、 $10^{-6}$  Torrの真空中で基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで、 $0.97W/m^2/sr$ の発光出力が得られた。

た後、析出した沈澱を濾別し、水洗、乾燥してフタロシアニン化合物を4部得た。分子量分析の結果、この粉末はフタロシアニン化合物(38)であることが確認された。以下に生成物の元素分析結果を示す。

タロシアニンであることを確認した。次に、ジヒドロキシシリコンナフタロシアニン5部をエタノール50部に攪拌溶解した後、110℃で10時間加熱攪拌した。析出した沈澱を濾別し、水洗、乾燥して青色の粉末を4部得た。分子量分析の結果、ナフタロシアニン化合物(26)であることを確認した。以下に生成物の元素分析結果を示す。

析の結果、ジヒドロキシ錫フタロシアニンであることを確認した。次に、ジヒドロキシ錫フタロシアニン5部をエタノール50部に攪拌溶解した後、110℃で10時間加熱攪拌した。析出した沈澱を濾別し、水洗、乾燥して青色の粉末を4部得た。分子量分析の結果、フタロシアニン化合物(17)であることを確認した。以下に生成物の元素分析結果を示す。

図1に実施例1の発光スペクトルを示す。

## 【0063】実施例2~14

フタロシアニン化合物を表2に示す化合物に変える以外は実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製して発光出力を測定した。この素子は直流電圧5Vで表2に示す発光出力が得られた。

## 【0064】

## 【表2】

実施例	化合物	発光輝度 (W/m <sup>2</sup> /sr)	最大発光波長 (nm)
2	(5)	0.87	870
3	(16)	0.88	890
4	(17)	1.00	840
5	(20)	0.89	880
6	(30)	1.27	920
7	(33)	1.14	900
8	(46)	1.19	830
9	(59)	0.99	880
10	(62)	1.18	860
11	(68)	1.21	850
12	(69)	1.20	920
13	(73)	1.34	910
14	(77)	1.10	840

## 【0065】実施例15

洗浄したITO電極付きガラス板上に、フタロシアニン化合物(26)を蒸着し膜厚80nmの発光層を作成し、次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を蒸着し、膜厚10nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は $10^{-6}$ Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直

20 流電圧5Vで $0.97\text{W/m}^2/\text{sr}$ の発光出力が得られた。

## 【0066】実施例16~25

フタロシアニン化合物を表3に示す化合物に変える以外は実施例15と同様の方法で有機EL素子を作製して発光出力を測定した。この素子は直流電圧5Vで表3に示す発光出力が得られた。

## 【0067】

【表3】

実施例	化合物	発光輝度 (W/m <sup>2</sup> /sr)	最大発光波長 (nm)
16	(16)	1.24	870
17	(19)	0.89	880
18	(33)	1.21	900
19	(35)	1.39	900
20	(37)	1.28	880
21	(39)	1.33	930
22	(41)	1.14	940
23	(58)	0.99	560
24	(59)	1.01	880
25	(68)	1.30	850

## 【0068】実施例26

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-(4-メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミンを真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、フタロシアニン化合物(20)をクロロホルムに溶解分散させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの発光層

を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および陰極は、 $10^{-6}$ Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで $1.90\text{W/m}^2/\text{sr}$ の発光出力が得られた。

## 【0069】実施例27

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N' - (4 - メチルフェニル) - N, N' - (4 - n - プチルフェニル) - フェナントレン - 9, 10 - ジアミンを真空蒸着して、膜厚 20 nm の正孔注入層を得た。次いで、フタロシアニン化合物 (26) を蒸着し膜厚 40 nm の発光層を作成し、トリス (8 - ヒドロキシキノリン) アルミニウム錯体を蒸着し、膜厚 10 nm の電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を 10 : 1 で混合した合金で膜厚 100 nm の電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は  $10^{-6}$  Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧 5 V で  $1.56 \text{ W/m}^2 / \text{sr}$  の発光出力が得られた。

#### 【0070】実施例 28

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N' - (4 - メチルフェニル) - N, N' - (4 - n - プチルフェニル) - フェナントレン - 9, 10 - ジアミンを真空蒸着して、膜厚 30 nm の正孔注入層を得た。次いで、トリス (8 - ヒドロキシキノリン) アルミニウム錯体とフタロシアニン化合物 (18) とを 5 : 1 の重量比で蒸着して、の膜厚 30 nm の発光層を作成し、さらに真空蒸着法により [2 - (4 - tert - プチルフェニル) - 5 - (ピフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール] の膜厚 20 nm の電子注入層を得た。その上に、マグネ

シウムと銀を 10 : 1 で混合した合金で膜厚 150 nm の電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層、電子注入層および陰極は、 $10^{-6}$  Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧 5 V で  $2.90 \text{ W/m}^2 / \text{sr}$  の発光出力が得られた。

【0071】本実施例で示された全ての有機EL素子はすべて、780 nm ~ 2500 nm の近赤外波長領域に最大発光波長を有し、近赤外領域での発光効率が高かった。本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光物質、ドーピング材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

#### 【0072】

【発明の効果】本発明により、近赤外領域に発光出力を有する有機EL素子を得ることができた。これは、本発明で示した化合物を有機EL素子に使用することにより、通信光源や、オートフォーカス用光源、プリントヘッド用光源として使用可能な近赤外領域に発光を有する有機EL素子を作製することが可能になった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のELスペクトル

【図1】

